



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63077544 A**(43) Date of publication of application: **07.04.88**

(51) Int. Cl.

B01J 23/56**B01D 53/36**(21) Application number: **61219808**(22) Date of filing: **19.09.86**(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**(72) Inventor: **ETO YOSHIYUKI
SEKIBA TORU****(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve heat resistance and to prevent the activity reduction by depositing Rh on a carrier which has a second wash coated layer incorporating different kind of activated alumina on a first wash coated layer incorporating activated alumina.

CONSTITUTION: A carrier is obtained by impregnating activated alumina with a rare earth salt aq. soln. incorporating La as an essential component and thereafter drying and calcining it at about 600°C at about 1hr. This carrier is impregnated with a palladium chloride aq. soln., dried and thereafter calcined, and after mixing this carrier with alumina sol and crushing the mixture, a wash coat of a first layer is obtained by sticking it on the base body of a monolithic carrier. Then activated alumina is impregnated with a rare earth salt aq. soln. incorporating Ce as the essential component, dried and calcined to obtain the

carrier and thereafter this carrier is mixed with alumina sol and zirconium oxide powder and the mixture is crushed and stuck on the first wash coat. Further a catalyst for purifying exhaust gas is obtained by depositing Pt or the like thereon.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

分とする希土類酸化物とパラジウムを担持せしめて得た粉末を内側のコーティング層に用い、ウォッシュコート表面近くの被毒物質からパラジウムを遠ざけることにより上記問題点を解決し得ることを知見したことに基づくものである。

従ってこの発明の排気ガス浄化用触媒は酸化ランタンを主成分とする希土類酸化物とパラジウムを担持する活性アルミナを含む第1のウォッシュコート層と、この第1のウォッシュコート層上に酸化セリウムを主成分とする希土類酸化物を担持する活性アルミナと酸化ジルコニウムを含む第2のウォッシュコート層を備えた触媒担体にロジウムが担持されていることを特徴とする。尚、本発明の触媒には、浄化性能向上のため、第1のウォッシュコート層及び/または第2のウォッシュコート層に白金を担持させてもよい。

次にこの発明の触媒の製造方法を説明する。

先ず活性アルミナをランタンを主成分とする希土類塩水溶液に含浸後乾燥し、例えば 600℃で1時間、空气中で焼成し、アルミナに対して希土類

酸化物を金属換算で3~10重量%含む担体を得る。ランタンを主成分とする希土類塩は90重量%以上がランタン塩であり、残部はプラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロビウム、ジスプロシウム、イットリビウム等の塩である。この内特にプラセオジウム、ネオジウムはアルミナおよびセリウムの熱安定性を高めるのに有効であり、含まれていると望ましい。この担体を塩化パラジウム水溶液に含浸後、乾燥し、例えば 400~600℃で1時間空气中で焼成し、アルミナに対してパラジウムを0.1~1重量%含む担体を得る。次にこの担体とアルミナゾル（ペーマイトアルミナ懸濁液に硝酸を添加して得られるゾル）を混合、粉砕した後、触媒担体、例えばモノリス担体基材に付着させ、例えば 400~650℃の温度で焼成し、第1層のウォッシュコートを得る。

次に活性アルミナをセリウムを主成分とする希土類塩（セリウム90%以上、残部はプラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロビウム、ジスプロシウム、イットリビウム等）水溶液に含浸

後乾燥し、例えば 600℃で、1時間で空气中で焼成し、アルミナに対して希土類酸化物を金属換算で1~5重量%含む担体を得る。この担体とアルミナゾルと酸化ジルコニウム粉末を混合粉砕した後、前記の第1のウォッシュコート層上に付着させ、例えば 400~650℃の温度で焼成した。しかる後白金及び/またはロジウムの塩酸酸性混合溶液を用い特定条件下で含浸し、所定量の貴金属を所定比率で担持し、乾燥した後、空気雰囲気中で 550~600℃で0.5時間以上焼成して排気ガス浄化用触媒を得る。

(作 用)

一般にパラジウムは白金と同様酸化触媒として働き、特にCOの酸化に有効であるが、被毒（特に鉛被毒）に対して弱い傾向にある。したがってコート層表面から、被毒物質が浸透したところまでの部分に担持されたパラジウムは被毒されて活性を失ってしまう。またパラジウムは高温にさらされるとシントリングし易く活性が低下してしまう。本発明ではパラジウムの被毒を防止する目的

で、あらかじめパラジウムを担持したアルミナで第1のウォッシュコート層を形成し、この層上に第2のウォッシュコート層を形成する。この結果、被毒物質がパラジウムの担持位置まで浸透せず、触媒の被毒に対する耐久性が向上する。さらにパラジウムおよびロジウムの熱安定性を向上させる目的でパラジウムを含むコート層には酸化ランタンを、ロジウムを含むコート層には酸化ジルコニウムを添加する。これらの酸化物には金属と化合物を形成し安定化させる働きがある。例えばパラジウムは酸化セリウムとは化合物をつくらないが、酸化ランタンとはLa-O-Pdなる表面化合物を形成するので触媒の耐熱性能を高めるために第1層に用いる活性アルミナにはあらかじめランタンを担持させる。

(実施例)

次に実施例、比較例および試験例により説明する。

実施例1

粒状活性アルミナ担体を、ランタンを主成分と

する希土類硝酸塩水溶液に含浸した後、乾燥し、600℃で1時間空气中で焼成し、アルミナに対して希土類酸化物を金属換算で5重量%含む担体を得た。希土類酸化物中70~95%が酸化ランタンであり、残りは酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウムを含む。この担体を塩化パラジウム水溶液に含浸後乾燥し、600℃で1時間空气中で焼成しアルミナに対してパラジウムを0.2重量%含む担体を得た。この担体1500gと硝酸酸性アルミナゾル2500gをボールミルに混ぜ込み6時間粉砕したのち、このアルミナを含む液（以下コーティング液Aと呼ぶ）をモノリス担体基材（1.72、400セル）に付着させ焼成（600℃×2時間）した。この時の付着量は220g/個に設定した。これが第1のウェッシュコート層である。

次に粒状活性アルミナ担体を、セリウムを主成分とする希土類硝酸塩水溶液に含浸後乾燥し、600℃で1時間空气中で焼成し、アルミナに対して希土類酸化物を金属換算で3重量%含む担体を得た。希土類酸化物中70~95%が酸化セリウムであり、

残りは酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウムを含む。この担体1500g、酸化ジルコニウム100g、硝酸酸性アルミナゾル2500gをボールミルに混ぜ込み6時間粉砕した後、この液（コーティング液B）を前記の第1のウェッシュコート層の上に付着させ焼成（600℃×2時間）した。この時の付着量は200g/個に設定した。さらにこの付着した担体に白金0.40g、ロジウム0.15gになるように担持した後焼成（600℃×2時間）し、触媒1を得た。

実施例2

実施例1においてアルミナに対して酸化ランタンを主成分とする希土類酸化物を金属換算で3重量%にした以外同様にして触媒2を得た。

実施例3

実施例1においてアルミナに対して酸化ランタンを主成分とする希土類酸化物を金属換算で10重量%にした以外同様にして触媒3を得た。

実施例4

実施例1において酸化ジルコニウムを50gに変

えた以外同様にして触媒4を得た。

実施例5

実施例1において酸化ジルコニウムを150gに変えた以外同様にして触媒5を得た。

実施例6

実施例1においてパラジウム0.15重量%、白金0.30g、ロジウム0.10gに変えた以外同様にして触媒6を得た。

実施例7

実施例1においてパラジウムの担持量を2倍にし、白金を担持させるのをやめた以外同様にして触媒7を得た。

実施例8

実施例1においてパラジウム0.2重量%を0.4重量%に、白金0.40gをパラジウム0.80gに、ロジウム0.15gを0.30gに変える以外同様にして触媒8を得た。

比較例1

実施例1において酸化ランタンを主成分とする希土類酸化物を含まないものに変えた以外同様

にして触媒Aを得た。

比較例2

実施例1において酸化ジルコニウムを含まないものに変えた以外同様にして触媒Bを得た。

比較例3

実施例1において酸化ランタンを主成分とする希土類酸化物を含まず、かつ酸化ジルコニウムを含まないものに変えた以外同様にして触媒Cを得た。

比較例4

実施例1に記すコーティング液Aとコーティング液Bを同重量混合しこの混合液をモノリス担体基材（1.72、400セル）に付着させ、焼成（600℃×2時間）した。この時の付着量は420g/個に設定した。さらにこの付着した担体に白金0.40g、ロジウム0.15gになるように担持した後、焼成（600℃×2時間）し、触媒Dを得た。

比較例5

実施例1に記すコーティング液Bをモノリス担体基材（1.72、400セル）に付着させ乾燥した。

この時の付着量は 200 g/個に設定した。この付着した担体の上にコーティング液Aを付着させ、焼成(600℃×2時間)した。この時の付着量は220 g/個に設定した。さらにこの付着した担体に白金0.40 g、ロジウム0.15 gになるように担持した後、600℃で2時間焼成し、触媒Eを得た。

試験例

実施例1～8から得た触媒1～8、比較例1～5から得た触媒A～Eについて、下記の条件で有鉛耐久を行ない10モードエミッションの浄化率を評価し、得た結果を表1に示した。

耐久試験条件

触 媒	モノリス型貴金属触媒
エンジン排気量	2200 cc
ガソリン中Pb含有量	50 mg/USガロン
触媒入口ガス温度	750 ℃
空間速度	約7万H ⁻¹
耐久時間	100 時間
入口エミッション	CO 0.4～0.6 %

表 1

触 媒	貴金属担持量 (g)			酸化物量 (g)		浄 化 率 (%)				備 考
	Pd	Pt	Rh	希土類 酸化物	ZrO ₂	HC	CO	NO		
触媒 1	0.40	0.40	0.15	11.7	11.4	93	94	92	実施例 1	
- 2	-	-	-	7.0	11.4	89	91	92	- 2	
- 3	-	-	-	23.5	11.4	91	92	90	- 3	
- 4	-	-	-	11.7	5.8	90	90	85	- 4	
- 5	-	-	-	11.7	16.6	92	93	91	- 5	
- 6	0.30	0.30	1.10	11.7	11.4	84	86	89	- 6	
- 7	0.30	0	0.15	11.7	11.4	88	90	90	- 7	
- 8	1.60	0	0.30	11.7	11.4	90	94	95	- 8	
触媒 A	0.40	0.40	0.15	0	11.4	72	73	80	比較例 1	
- B	-	-	-	11.7	0	78	82	70	- 2	
- C	-	-	-	0	0	64	70	68	- 3	
- D	-	-	-	11.7	11.4	68	75	76	- 4	
- E	-	-	-	11.7	11.4	65	71	75	- 5	

・ランタンを主成分とする希土類酸化物。

O ₂	0.5 ± 0.1 %
NO	1500 ppm
HC	1000 ppm
CO	14.9 ± 0.1 %

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば、その構成を酸化ランタンを主成分とする希土類酸化物とパラジウムを担持する活性アルミナを含む第1のウォッシュコート層を形成し、その層上に酸化セリウムを主成分とする希土類酸化物を担持する活性アルミナと酸化ジルコニウムを含む第2のウォッシュコート層を設けた触媒担体上にロジウムを担持させて構成したことにより、パラジウムが液毒物質より遠ざけられ、またパラジウムが酸化ランタンと、ロジウムが酸化ジルコニウムと化合物を形成し安定化する働きによりパラジウムおよびロジウムの耐熱性を向上でき、長期に亘り触媒活性化の低下が生じないという効果が得られる。